Zur Geschichte

der

Herstellung aromatischer Cyanschwefelverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde,

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

zugleich mit den Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 1. August 1890

von

G. Thurnauer

aus San Francisco.

Opponenten:

A. L. Drory, cand. phil.
P. Reinglass, cand. phil.
A. Goldenring, Dr. phil.

Berlin.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

1890.

Meinen Eltern!

Theoretisches.

Nachdem Hofmann[1]) im Jahre 1867 durch seine classischen Untersuchungen dargethan hatte, dass die bis dahin unter dem Namen Sulfocyanverbindungen zusammengefassten Körper sich durch ihre Reaktionen und ihr sonstiges Verhalten in zwei Gruppen scheiden, deren eine, die Körper von der Formel

$$R - N = C = S$$

umfassend, er wegen ihrer Analogie mit dem Allylsenföl Senföle nannte, während für die andere, deren Glieder der Formel

$$R - S - C \equiv N$$

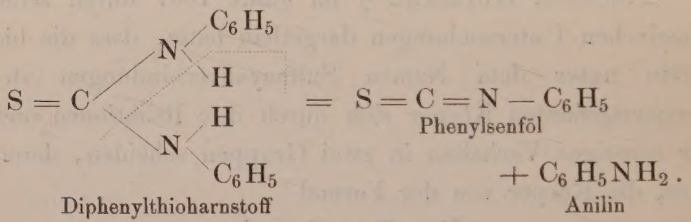
entsprachen, der Name Rhodanide beibehalten wurde, nachdem er ferner für die Darstellung der ersteren mehrere allgemein anwendbare Reaktionen angegeben hatte, wurden von ihm und anderen Chemikern eine grosse Anzahl dieser interessanten Verbindungen hergestellt.

Es soll nun hier ein kurzer Ueberblick gegeben werden über die Darstellungsmethoden der Senföle und Rhodanverbindungen der aromatischen Reihe, sowie auch der hierhergehörigen Trithiocyanursäureäther, welche als polymere Sulfocyansäureverbindungen ebenfalls an dieser Stelle eingereiht werden müssen.

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. I, 25 ff., 160 ff.

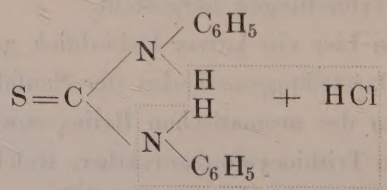
Senföle.

Das erste aromatische Senföl, das Phenylthiocarbimid, wurde schon im Jahre 1858 von Hofmann [1]) durch Destillation des Diphenylthioharnstoffs mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten. Dabei spaltete sich der Körper in Anilin und Phenylsenföl:



Diphenylthioharnstoff

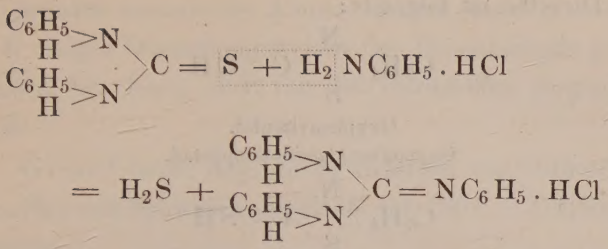
Diese Methode ist auch bis heute noch in ihrem Princip eine der gebräuchlichsten. Sie wurde dadurch verbessert, dass man statt mit Phosphorsäureanhydrid zu destillieren, am Rückflusskühler mit Salzsäure [2]) kochte, und das Senföl durch Abblasen mit Wasserdampf von den übrigen Reaktionsprodukten trennte, die aus salzsaurem Anilin und aus geringen Mengen salzsauren Triphenylguanidins bestanden:



$$= S = C = N - C_6H_5 + C_6H_5NH_2 . HCl$$

[1]) Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1858, 349.

[2]) Weith, Merz, Zeitschr. f. Chemie 1869, 569.



salzsaures Triphenylguanidin

Schliesslich fand wiederum Hofmann[1]) als wesentliche Verbesserung, dass die Reaktion am glattesten verläuft, wenn man den Thioharnstoff mit syrupöser Phosphorsäure am Rückflusskühler erhitzt.

Bei Anwesenheit stark negativer Gruppen im Benzolkern ist allerdings Phosphorsäure nicht anwendbar, weil sie zu weitgehende Zersetzung veranlasst. Hier fand Steudemann in dem Essigsäureanhydrid[2]) ein geeignetes Mittel, um *m*-Nitrophenylsenföl und *o*-Nitro-*p*-tolylsenföl aus den betreffenden Thioharnstoffen abzuspalten.

Kalkhoff[3]) übertrug diese Methode auf die Herstellung von *p*-Oxyphenylsenföl, welches er auch, allerdings in Form der Acetylverbindung zu isolieren vermochte.

Es ist eine höchst interessante Thatsache, dass sich *o*-Oxyphenylsenföl und *o*-sulfhydriertes Phenylsenföl nicht darstellen lassen. Wo sie sich bilden sollen, erfolgt sofort eine Umlagerung, und es entstehen Körper, deren Konstitution aufgeklärt zu haben Hofmanns[4]) Verdienst ist.

---

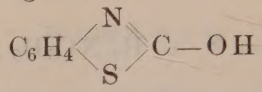
[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XV, 986.

[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XVI, 549 u. 2337.

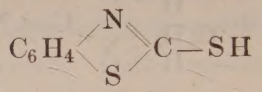
[3]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XVI, 1831.

[4]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XII, 1127 ff; XIII, 10; XX, 1790.

Dieselbe ist folgende:



Oxyphenylsenföl.
Oxymethenylamidothiophenol.



Amidophenylmercaptomethylmercaptan.

Sobald nun die negative Wirkung der —OH resp. —SH-Gruppe dadurch abgeschwächt wurde, dass man den Wasserstoff durch Alkylgruppen ersetzte, konnten die betreffenden Senföle gewonnen werden, und es hat denn auch Hofmann[1]) das *o*-Anisyl- und *o*-Thioanisylsenföl durch Destillation der entsprechenden Harnstoffe hergestellt.

Nach dieser kleinen Abschweifung auf ein etwas specielleres Gebiet möge jetzt wieder die Aufzählung allgemeiner Darstellungsweisen der aromatischen Thiocarbimide fortgesetzt werden.

Giesst man eine alkoholische Jodlösung in eine siedende alkoholische Lösung von Diphenylsulfocarbamid, so scheidet sich sofort Schwefel aus und es entsteht Phenylsenföl[2]) und jodwasserstoffsaure Salze des Anilins und Triphenylguanidins.

$$3\,CS(NHC_6H_5)_2 + 2\,J$$
$$= \underset{\text{Phenylsenföl}}{2\,C_6H_5NCS} + \underset{\text{jodwasserstoffsaures Triphenylguanidin}}{(C_6H_5NH)_2 . C : (C_6H_5N) . HJ}$$
$$+ C_6H_5 . NH_2 . HJ + S.$$

Während alle bisher aufgeführten Methoden auf der Abspaltung der Senföle aus den Thioharnstoffen beruhen, welch' letztere durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XX, 1795 u. 1796.

[2]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. II, 452.

auf primäre aromatische Amine erhalten werden, soll jetzt noch einiger Darstellungsweisen der Thiocarbimide gedacht werden, bei denen nicht von den Harnstoffen ausgegangen wird.

Girard fand, dass durch Erhitzen von Orthotritolylguanidin mit Schwefelkohlenstoff auf 180° *o*-Tolylsenföl[1]) entsteht.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N \quad \Big\rangle C = NC_7H_7 + CS_2$$
$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N$$

$$= (C_7H_7HN)_2CS + \underset{\text{Tolylsenföl.}}{SCN \,.\, C_7H_7}$$

Durch Erhitzen von Methylisocyanid mit Schwefelblumen in alkoholischer Lösung stellten Weith und Merz[2]) Phenylthiocarbimid dar,

$$C_6H_5NC + S = C_6H_5NCS,$$

während Michael und Palmer[3]) es durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Carbanil bei 160° in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen haben.

$$5\,C_6H_5NCO + P_2S_5 = 5\,C_6H_5NCS + P_2O_5.$$

Ausserdem ist das Phenylsenföl noch hergestellt worden durch Einwirkung von Thiophosgen auf Anilin[4]), eine Methode, die von Billeter und Steiner[5]) mit Erfolg zur

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VI, 445.

[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VI, 211.

[3]) American chemical Journal VI, 258.

[4]) Rathke, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. III, 861.

[5]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XX, 230.

Darstellung von Thiocarbimiden zweiwerthiger aromatischer Radikale in Anwendung gebracht wurde.

$$C_6H_5N\,H_2 + Cl_2\,CS = C_6H_5NCS + 2\,HCl$$

$$C_6H_4\begin{cases} NH_2\,Cl_2\,CS \\ + \\ NH_2\,Cl_2\,CS \end{cases} = \underset{\text{Phenylensenföl.}}{C_6H_4\begin{cases} NCS \\ NCS \end{cases}} + 4\,HCl$$

Zur Gewinnung von aromatischen Senfölen, bei welchen die Thiocarbimidgruppe an die Seitenkette gebunden ist, dürfte sich auch die Herstellung aus den phenylalkylsubstituierten Carbaminsäuren durch Einwirkung von Silbernitrat oder Quecksilberchlorid[1]) eignen, eine Methode, die auf rein aromatische Senföle keine Anwendung findet[2]).

$$2\,RH_2N + CS_2 = \begin{matrix} RH_2N\,.\,HS \\ H \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\!\!>\!C = S$$

$$\begin{matrix} RH_2N\,.\,HS \\ HRN \end{matrix}\!\!>\!CS + AgNO_3 = \begin{matrix} HRN \\ Ag\text{–}S \end{matrix}\!\!>\!CS + NH_2R\,.\,HNO_3$$

$$\begin{matrix} HRN \\ Ag\text{–}S \end{matrix}\!\!>\!CS = AgSH + RNCS.$$

Sonstige Bildungsweisen der aromatischen Senföle sind nicht bekannt, wenn man von denen absieht, welche bei technischen Processen, wie der Leuchtgasbereitung, gleich denjenigen vieler anderer Körper durch komplizierte pyrogene Reaktionen herbeigeführt werden.

---

[1]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. I, 201.

[2]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. I, 170.

Rhodanide.

Bald nach der Auffindung des Unterschiedes zwischen Senfölen und Rhodaniden begannen die Versuche zur Herstellung aromatischer Rhodanverbindungen.

Allein anfangs gelang dieselbe nur bei solchen Körpern, welche die Sulfocyangruppe in der Seitenkette enthielten, bei denen man analog wie in der aliphatischen Reihe durch Einwirkung von Kalium- oder Ammoniumsulfocyanat auf die entsprechenden Halogenverbindungen einen Austausch des Halogens gegen Sulfocyan [1]) herbeiführte:

$$C_6H_5CH_2Cl + KSCN = C_6H_5CH_2SCN + KCl.$$
Benzylrhodanid

Zur Einführung der Rhodangruppe in den aromatischen Kern konnte diese Reaktion wegen der grossen Stabilität des Halogenatoms in demselben nicht angewendet werden.

Der erste, der es versuchte, Rhodankalium auf ein durch benachbarte negative Gruppen labiler gemachtes Halogenatom des aromatischen Kerns einwirken zu lassen, war Clemm [2]), welcher Pikrylchlorid und Dinitrochlorbenzol in äthylalkoholischer Lösung mit Rhodankalium behandelte.

Während Pikrylchlorid mit dem Kaliumsulfocyanid in Reaktion trat, jedoch hierbei unter Austritt von Rhodanwasserstoffsäure einen schwefelhaltigen Körper lieferte, dessen Konstitution bis heute noch nicht aufgeklärt ist, wirkte Dinitrochlorbenzol auf das Schwefelcyankalium gar nicht ein. Erst in neuerer Zeit ist es Smith und

[1]) Henry, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. II, 637.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge I, 148 ff.

Austen [1]) gelungen, durch Kochen von Rhodankalium mit Dinitrobrombenzol in methylalkoholischer Lösung Dinitrophenylrhodanid zu erhalten:

$$C_6H_3(NO_2)_2Br = KBr + C_6H_3(NO_2)_2SCN.$$

Clemm hat auch benzolsulfosaures Kalium mit Kaliumsulfocyanat destilliert, konnte jedoch, ebensowenig wie später Billeter [2]) auf diese Weise Rhodanphenyl erhalten.

Wohl einsehend, dass die direkte Einführung der Sulfocyangruppe in den aromatischen Kern mit Schwierigkeiten verknüpft sei, überlegte Clemm, ob nicht ein analoges Verfahren, wie es Cloëz zur Herstellung des Cyanätholins [3]) anwendete, die Gewinnung des Phenylrhodanids gestatten würde. Er liess daher gasförmiges Chlorcyan auf Natriumphenylmercaptid in verdünnt weingeistiger Lösung einwirken, allein hierbei entstand nur Phenyldisulfid:

$$2\,C_6H_5SNa + ClCN = \underset{\text{Phenyldisulfid}}{(C_6H_5S)_2} + NaCl + NaCN.$$

Verfasser wird späterhin zeigen, dass die Reaktion unter etwas anderen Bedingungen so geleitet werden kann, dass sich dennoch Phenylrhodanid bildet.

Dieser Körper wurde zuerst von Billeter [4]) dargestellt durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf schwefelsaures Diazobenzol, jedoch erhielt er denselben in ausserordentlich schlechter Ausbeute:

$$(C_6H_5N = N)_2SO_4 + 2\,HSCN = \underset{\text{Rhodanphenyl}}{2\,C_6H_5SCN} + H_2SO_4 + 2\,N_2.$$

---

[1]) American chemical Journal VIII, 90.

[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VII, 1755.

[3]) Cloëz, Annalen d. Chemie u. Pharmacie Bd. 102, 250.

[4]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VII, 1753.

Es verdient erwähnt zu werden, dass Clemm schon vier Jahre vorher denselben Versuch mit Rhodankalium ankündigte; anscheinend ist derselbe jedoch nicht zur Ausführung gelangt.

In der Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Thiophenolblei unter Luftabschluss (Wasserstoffatmosphäre) hat Billeter eine Reaktion aufgefunden, die sich vorzüglich zur Darstellung aromatischer Rhodanide eignet; die Umsetzung erfolgt glatt in Phenylrhodanid und Bleichlorid:

$$\begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix}\!\!> Pb + \begin{matrix} Cl & CN \\ Cl & CN \end{matrix} = 2\,C_6H_5SCN + PbCl_2.$$

Die Methode war bis vor kurzem die einzige, welche dazu gedient hat, die wenigen noch dargestellten im aromatischen Kern substituierten Sulfocyanverbindungen zu erhalten. Gabriel hat statt Chlorcyan Jodcyan angewendet, es scheint ihm jedoch nur bei der Darstellung des zweifach rhodansubstituirten Benzols[1]) mit gutem Erfolg gelungen zu sein,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} S \\ S \end{matrix}\!\!> Pb + 2ClCN = C_6H_4(SCN)_2 + PbCl_2$$

Resorcinbleimercaptid — Rosorcinrhodanid

während er durch Einwirkung von Jodcyan auf Diphenylbleimercaptid neben wenig Diphenyldirhodanid grossenteils Diphenyldisulfid[2]) erhielt. Dieselbe Beobachtung hat Verfasser in analoger Weise bei der Einwirkung von Jod- und Bromcyan auf Thiokresolblei gemacht; Chlorcyan hingegen wirkte in ganz erwünschter Weise.

---

[1]) Gabriel, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. X, 184.

[2]) Gabriel, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIII, 390.

In jüngster Zeit wurde nun von L. Gattermann und W. Haussknecht[1]), sowie vom Verfasser[2]) eine Methode zur Herstellung aromatischer Rhodanide angegeben, welche die Billeter'sche an Bequemlichkeit weit übertrifft.

Auch hier hat die von Sandmeyer[3]) gefundene Reaktion, welche schon so vielfach dazu benutzt worden ist, die Amidgruppe durch andere Radikale zu ersetzen, wiederum vorzügliche Dienste geleistet.

Durch Einwirkung von Diazosalzlösungen auf eine Lösung von Kupferrhodanür in Rhodankalium oder, wie Gattermann und Haussknecht verfuhren, auf eine Paste von Kupferrhodanür und Rhodankalium erhält man die betreffenden Rhodanide in sehr guter Ausbeute.

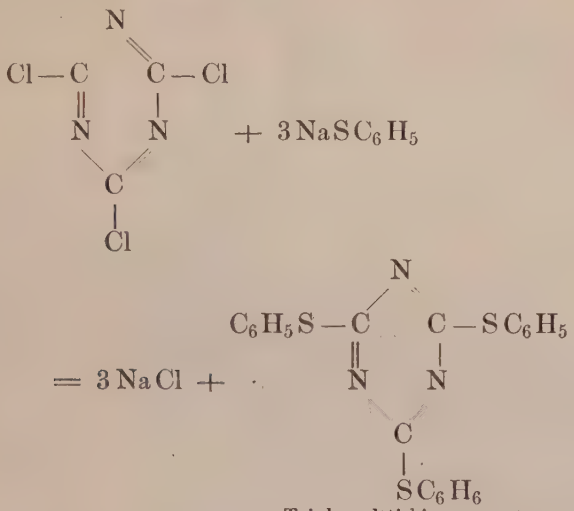
Dadurch, dass man nun, statt der meist schwer zugänglichen Sulfhydrate die aromatischen Amine und statt des zum Arbeiten äusserst unangenehmen Chlorcyans, das bequem und billig zu beschaffende Rhodankalium resp. Kupferrhodanür benutzen kann, wird voraussichtlich die Zahl der bis jetzt ziemlich spärlich vorhandenen aromatischen Sulfocyanverbindungen bald um ein Beträchtliches grösser werden.

Thiocyanursäureäther.

Während in der aliphatischen Reihe eine grössere Anzahl von Estern der Trithiocyanursäure von Hofmann und auch von Klason dargestellt worden sind, existieren bis jetzt nur zwei aromatische Ester derselben, welche

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 738.
[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 769.
[3]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XVII, 1635.

von Klason[1]) durch Einwirkung der Natriummerkaptide auf Cyanurchlorid erhalten wurden:

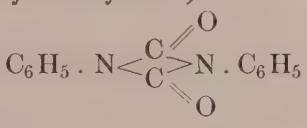


Triphenyltrithiocyanurat.

Es sind dies nämlich das bei 97° schmelzende Triphenyl- und das bei 114° schmelzende Tri-*p*-tolyltrithiocyanurat.

Man hat bis jetzt noch nicht, wie in der aliphatischen Reihe[2]), durch Polymerisation eines aromatischen Rhodanids zu einem Trithiocyanurat gelangen können; ebensowenig ist es geglückt zu den von Hofmann in so klarer Weise beleuchteten Cyansäureabkömmlingen:

dem Diphenyldiisocyanat[3])

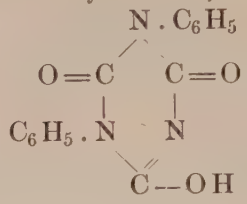


[1]) Journ. für pract. Chemie. Neue Folge 33, 120.

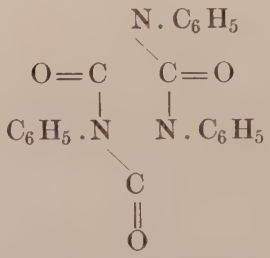
[2]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIII, 1351 und XVIII, 2197.

[3]) Hofmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. Spl. I, 57; Berichte d. D. Chem. Gesellsch. IV, 246.

der Diphenyl-*o*-isocyansäure [1])



und dem Triphenyltriisocyanat [2])



die geschwefelten Analoga darzustellen.

Ob wohl die Einwirkung des von Michael und Palmer [3]) mit so gutem Erfolge auf die Isocyansäureäther angewandten Phosphorpentasulfids auch zur Herstellung dieser Verbindungen verwertbar wäre?

---

[1]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XVIII. 3230; XIX, 2095.

[2]) Hofmann u. Olshausen, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. III, 275; Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. XIX, 2083.

[3]) American chemical Journal VI, 258.

Uebersicht der bisher dargestellten aromatischen Senföle und Rhodanverbindungen.

im Kern substituirt	Schmp.	Sdp.	in der Seitenkette substituirt	Schmp.	Sdp.	im Kern substituirt	Schmp.	Sdp.	in der Seitenkette substituirt	Schmp.	Sdp.
Phenylsenföl C_6H_5NCS	—	222°				Phenylrhodanid $C_6.H_5SCN$	—	231°			
						Triphenyltrithiocyanurat $(C_6H_5SCN)_3$	97°	—			
Chlorphenylsenföle $C_6H_4.Cl.NCS$											
o-	44° bis 45°	249° bis 250°									
m-	—	249° bis 250°									
p-	45° bis 47°	249° bis 250°									
p-Bromphenylsenföl $C_6H_4.Br.NCS$	60° bis 61°	—									
p-Jodphenylsenföl $C_6H_4.J.NCS$	65°	—				Diamidosulfocyanbenzol $C_6H_3(NH_2)_2SCN.H_2O$	Verkohlt bei 180°	—			
m-Nitrophenylsenföl $C_6H_4.NO_2.NCS$	60.5°	275° bis 280°									
						Dinitrophenylrhodanid $C_6H_3.\overset{4}{NO_2}.\overset{2}{NO_2}.\overset{1}{SCN}$	139°	—			
Tolylsenföle $C_6H_4.CH_3.NCS$			Benzylsenföl $C_6H_5.CH_2.NCS$	—	243°	Tolylrhodanide $C_6H_4.CH_3.SCN$			Benzylrhodanid $C_6H_5.CH_2.SCN$	41°	230° bis 235°
o-	—	239°				*o*-	—	243° bis 246°	*p*-Chlorbenzylrhodanid		
m-	—	242°							$C_6H_4.Cl.CH_2.SCN$	17°	—
p-	26°	237°				*p*-	—	245° bis 250°	Brombenzylrhodanide $C_6H_4.Br.CH_2.SCN$		
Nitrotolylsenföl $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{NO_2}.\overset{4}{NCS}$	56° bis 57°	—				Tri-*p*-tolyltrithiocyanurat $(C_7H_7.SCN)_3$	114°		*o*- . . Oel		
									p-	25°	—
									p-Jodbenzylrhodanid $C_6H_4.J.CH_2.SCN$	40°	—
									Nitrobenzylrhodanid $C_6H_4.NO_2.CH_2.NCS$		
Aethylphenylsenföl $C_2H_5.C_6H_4.NCS$			Phenylaethylsenföl $C_6H_5.C_2H_4.NCS$ Dickfl. Oel								
o-	—	240° bis 245°									
p-	—	255.5° bis 256°									
Xylylsenföl Nadeln subl. bei 70° $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.C_6H_3.\overset{4}{NCS}$											
p-Propylphenylsenföl $C_3H_7.C_6H_4NCS$	—	263°									
Mesitylsenföl $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{5}{C}H_3.C_6H_2.\overset{6}{NCS}$	64°	—									
p-Phenisobutylsenföl $C_4H_9.C_6H_4.NCS$	42°	277°	Cumylsenföl $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\CH_2.NCS\end{matrix}$	—	245° bis 270°						
Tetramethylbenzolsenföl											

$C_4H_9 . CH_3 . C_6H_3 . NCS$													
3 1 2	44°	267°											
5 1 2	46°	275° bis 280°											
Pentamethylphenylsenföl													
$(CH_3)_5 . C_6 . NCS$	86°	—											
											Triphenylmethylrhodanid		
											$(C_6H_5)_3C . SCN$	137°	—
Naphtylsenföle $C_{10}H_7NCS$						Naphtylrhodanid $C_{10}H_7SCN$							
α-	58°	—											
β-	62° bis 63°	—				β-	35°	—					
p-Diphenylsenföl													
$C_6H_5 . C_6H_5NCS$	58°	—											
Oxyphenylsenföl-abkömmlinge													
p-Acetoxyphenylsenföl													
$C_6H_4 < \begin{matrix} O . C(=O) . CH_3 \\ NCS \end{matrix}$	36°	—											
Anisylsenföle													
$C_6H_4 < \begin{matrix} O . CH_3 \\ NCS \end{matrix}$													
o-	—	264° bis 266°											
p-	—	270°											
o-Thioanisylsenföl													
$C_6H_4 < \begin{matrix} SCH_3 \\ NCS \end{matrix}$	—	270°											
m-Senfölbenzoësäure											Benzoylrhodanid		
$H-O . C(=O)-C_6H_4-SCN$											$C_6H_5-C(=O)-SCN$		
Zers. sich oberh. 310°											Oel		
Phenylensenföle $C_6H_4(NCS)_2$						*m*-Phenylendirhodanid							
o-	59°	—				$C_6H_4(SCN)_2$	54°						
m-	53°	250°				Nitrophenylendirhodanid							
p-	130°	—				$C_6H_3NO_2(\overset{1:3}{SCN})_2$	150° bis 150.5°						
Tolylensenföle $CH_3C_6H_3(NCS)_2$													
1 3 4	42												
1 2 4	56												
											Styroldirhodanid		
											$C_6H_4 . CHSCN$	101° bis 102°	—
											CH_2SCN		
											p-Nitrostyroldirhodanid		
											NO_2		
											$C_6H_4 . CHSCN$	111° bis 112°	—
											CH_2SCN		
						Diphenyldirhodanid							
						$C_{12}H_8(SCN)_2$	84°	—					

Experimentelles.

Wie ich schon in der Einleitung angedeutet habe, ist bis jetzt eine ziemlich geringe Anzahl von aromatischen Rhodaniden dargestellt worden.

Auf Anregung des Herrn Geheimraths Prof. Dr. A. W. von Hofmann habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um einige neue Glieder dieser Verbindungsclasse zu gewinnen und besonders weiteren Entstehungsweisen derselben nachzuforschen.

Meine ersten Experimente liefen darauf hinaus, durch Einwirkung von Chlorcyan auf *p*-Thiokresolblei Tolylrhodanid zu erhalten. Zur Herstellung des *p*-Thiokresols musste von der entsprechenden

Toluolsulfosäure resp. deren Chlorid ausgegangen werden. Da nach Chrustschoff[1]) durch langsames Einfliessenlassen von konzentrierter Schwefelsäure in siedendes Toluol ausschliesslich die *p*-Säure entstehen soll, wurde auf diese Weise verfahren. Das Reaktionsprodukt habe ich mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und dann durch Auskochen mit Wasser den toluolsulfosauren Kalk in Lösung gebracht. Durch Eintragen von kohlensaurem Kali in die Lösung bis zur eben beginnenden alkalischen Reaktion, Abfiltrieren von ausgeschiedenem kohlensauren Kalk und Eindampfen des Filtrats bis zur Trockne, wurde das toluolsulfosaure Kali erhalten.

Wenn man dieses mit einer etwas mehr als äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammenreibt, so entsteht **Toluolsulfosäurechlorid.**

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VII, 1167.

$$C_7H_7SO_3Ka + PCl_5 = C_7H_7SO_2Cl + KCl + POCl_3$$

welches durch Erwärmen auf dem Wasserbade von dem grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids und durch Eingiessen in Wasser von dem Rest der Phosphorchloride und dem Chlorkalium getrennt wurde. Hierbei hätte nun ausschliesslich festes *p*-Toluolsulfosäurechlorid ausfallen sollen; allein die Hälfte des Reaktionsproduktes bestand aus den öligen Chloriden der *o*- und *m*-Toluolsulfosäure, welche durch Absaugen von dem festen *p*-Chlorid getrennt wurden.

Da ich nun einsehen musste, dass nach der Methode von Chrustschoff bei sehr grosser Umständlichkeit derselben keine besseren Ausbeuten an *p*-Toluolsulfosäurechlorid erzielt wurden, als nach einer jetzt zu beschreibenden von Claessen, Wallin[1]), die weit rascher zum Ziele führt, habe ich fortan diese benutzt.

In einen Kolben, der 200 g Schwefelsäurechlorhydrin enthält, lässt man unter Abkühlung 80 g Toluol langsam einfliessen. Das Produkt wird in Eiswasser gegossen, wobei sich wiederum die verschiedenen Sulfosäurechloride ausscheiden. Das feste Parachlorid, das wie bei der vorigen Darstellung die Hälfte der Gesammtmasse ausmachte, wurde, wie dort, durch Absaugen von den öligen Chloriden getrennt. Aus letzteren schied sich beim wochenlangen Stehen in der Winterkälte noch eine kleine Menge des Parachlorides in wunderschönen, centimeterlangen Krystallen aus.

Das **Toluolsulfhydrat** wurde aus dem sulfinsauren Zinksalz nach den Angaben von Otto[2]) dargestellt.

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XII, 1848.

[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. X, 940.

Ich rieb 30 g *p*-Tolylsulfosäurechlorid mit 55 g Zinkstaub zusammen (was man vollführen kann, ohne wie beim Phenylsulfosäurechlorid eine heftige Reaktion herbeizuführen) und erzeugte durch Zusatz von 60 ccm Wasser zu dem Gemenge eine Paste, in welcher das Zink dadurch zur Einwirkung auf das Sulfosäurechlorid gebracht wurde, dass ich an einer Stelle mit einem heissen Glasstabe berührte. Die an dieser Stelle eingeleitete Reaktion schritt sehr rasch unter Zischen und Entweichen von Wasserdampf durch die ganze Masse fort.

$$2\,C_7H_7SO_2Cl + 2\,Zn = ZnCl_2 + Zn(SO_2C_7H_7)_2.$$

Um das nun gebildete tolylsulfinsaure Zink in

Toluolsulfhydrat

überzuführen wurde die Paste in kleinen Portionen in einen eisgekühlten Kolben eingetragen, in welchem 600 ccm conc. Salzsäure auf 30 g Zinkstreifen einwirkten.

$$Zn(SO_2C_7H_7)_2 + 2\,HCl + 4\,H_2 = ZnCl_2 + 4\,H_2O + 2\,C_7H_7SH.$$

Nach beendigter Reaktion wurde mit Wasserdampf abgeblasen, wobei sich Toluolsulfhydrat (17.4 g C_7H_7SH aus 30 g $C_7H_7SO_2Cl$ entspr. 89.4 pCt. Ausbeute) in der Vorlage als blätterig krystallinische Masse ansammelte.

Durch Behandeln einer verdünnten alkoholischen Lösung von *p*-Thiokresol mit einer ebensolchen von Bleiacetat habe ich das Tolylbleimercaptid als gelbes Pulver erhalten, welches durch Abfiltrieren und Auswaschen mit verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

In das mit absolutem Alkohol angerührte Thiokresolblei wurde in einer Wasserstoffatmosphäre Chlorcyan[1]) eingeleitet, welches durch Hinwegstreichen über Chlorcalcium und über eine blanke Kupferspirale des beigemengten Wasserdampfes und freien Chlors beraubt ward. Die gelbe Farbe des Bleimercaptids ging dabei bald in weiss über, indem sich Chlorblei und *p*-**Tolylrhodanid** bildete.

$$(C_7H_7S)_2Pb + 2ClCN = 2C_7H_7SCN + PbCl_2.$$

Nach dem Abfiltrieren von dem entstandenen Chlorblei und Eindunsten des Alkohols blieb ein Oel zurück, von welchem durch Stehenlassen in der Kälte wenig auskrystallisierendes Tolyldisulfid getrennt wurde. Dass der bei dieser Reaktion gewonnene Körper Tolylrhodanid war, wurde durch sein Verhalten gegen Kaliumsulfhydrat bewiesen, mit welchem er unter Bildung von Tolylsulfhydrat (erkennbar an Aussehen, Geruch und Schmelzpunkt) und Rhodankalium (nach dem Ansäuern: mit Fe_2Cl_6 rote Färbung) in Wechselwirkung trat.

Das *p*-**Tolylrhodanid** ist ein bei 245—250° (765.5 mm Barometerstand) siedendes Oel, von unangenehm süsslichem Geruch, welches in einer Mischung von Eis und

[1]) Eine Zehnliterflasche, durch deren doppelt durchbohrten Kautschukstopfen zwei rechtwinklig gebogene Röhren gingen, von welchen die eine bis auf den Boden, die andere nur bis in den Flaschenhals reichte, wurde mit Chlor gefüllt, dadurch, dass man dasselbe durch die auf den Boden führende Röhre einleitete und so die Luft aus der Flasche verdrängte. Nach dem Verschliessen des Zu- und Abführungsrohres wurde der Stöpsel gelüftet, durch den Flaschenhals 76—80 g fein zerriebenes, etwas feuchtes Quecksilbercyanid eingebracht und der Stopfen rasch wieder aufgesetzt. Die Flasche bewahrte man mehrere Tage im Dunkeln auf, bis die grüne Farbe des Chlors verschwunden war.

Kochsalz zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Analyse der Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	64.96	—	—	64.43
H	4.90	—	—	4.70
N	—	9.48	—	9.40
S	—	—	21.29	21.47

Um das Arbeiten mit dem unangenehm zu handhabenden Chlorcyan zu vermeiden, habe ich auch Versuche angestellt, wie Jod- und Bromcyan auf Thiokresolblei einwirken. Bevor ich jedoch zur Beschreibung dieser Versuche schreite, will ich erst einige Angaben über die Herstellung jener Körper machen.

Jodcyan wurde erhalten durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf eine etwas mehr als äquivalente Menge Quecksilbercyanid [1])

$$Hg(CN)_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,JCN.$$

Das Filtrat vom entstandenen Jodquecksilber wurde eingedunstet und das Jodcyan in feinen, verfilzten Nadeln daraus gewonnen.

Bromcyan habe ich nach einer Methode dargestellt, die, wie mir scheint, in gleicher Weise vorher noch nicht benutzt worden ist.

In eine Retorte, welche trockenes, sehr fein zerriebenes Quecksilbercyanid enthielt, wurde unter Abkühlung eine etwas geringere als die äquivalente Menge Brom langsam eingetragen. Um die letzten Spuren des Broms zur Absorption zu bringen, lässt man einige Stunden stehen. Hierauf wird das Cyanbromid von Bromquecksilber dadurch getrennt, dass man aus dem Wasserbade

[1]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmacie 120, 36.

in eine gekühlte Vorlage abdestilliert und auf diese Weise das Bromcyan in wunderbar schönen glasglänzenden Säulen erhält.

Einwirkung von Jod- und Bromcyan auf Thiokresolblei.

Als ich eine alkoholische Jodlösung auf in Alkohol suspendiertes Thiokresolblei einwirken liess, erwies sich das Filtrat vom Jodblei nach dem Eindunsten als hauptsächlich aus Tolyldisulfid bestehend, neben welchem sich nur geringe Mengen Tolylrhodanid gebildet hatten.

Ganze ähnliche Resultate erhielt ich bei der Benutzung von Cyanbromid, und obwohl ich letzteres unter den allerverschiedensten Bedingungen einwirken liess; — in der Hitze, bei gewöhnlicher Temperatur und in der Kälte arbeitete, Alkohol, absoluten Aether, Benzol als Lösungsmittel benutzte und sogar das Bromcyan, welches, obwohl bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper, sehr leicht verdunstet, mit Hilfe eines Wasserstoffstroms in Thiophenolblei leitete, das in absolutem Aether vertheilt war — nie konnte ich die Entstehung geringer Mengen Tolyldisulfids zu Gunsten der Bildung grösserer Mengen Tolylrhodanids veranlassen.

Einwirkung von Chlorcyan auf Thiophenolnatrium.

Schon im Jahre 1870 hat Clemm [1]) es versucht durch Einwirkung von Chlorcyan auf eine verdünnte weingeistige Lösung von Thiophenolnatrium Rhodanphenyl darzustellen. Er erhielt jedoch ausschliesslich Phenyldisulfid.

[1]) vid. Theoretischer Theil.

Ich stellte nun Versuche an, ob es nicht unter veränderten Bedingungen gelingen würde aus Chlorcyan und aromatischen Natriummerkaptiden Rhodanverbindungen zu erhalten. Ich glaubte vor allem auf den Ausschluss des Wassers und des Sauerstoffs der Luft sehen zu müssen. Daher stellte ich ein vollkommen wasserfreies Thiokresolnatrium dadurch her, dass ich in eine Lösung von Tolylsulfhydrat in wasserfreiem Aether die äquivalente Menge Natrium in kleinen Stücken eintrug.

$$C_7H_7SH + Na = C_7H_7SNa + H.$$

Das Kölbchen, in welchem sich die Lösung befand, wurde mit einem Stopfen verschlossen, der ein Chlorcalciumrohr trug. Nach ein- bis zweitägigem Stehen war die Einwirkung vollendet und das Thiokresolnatrium hatte sich als rein weisses Pulver abgeschieden. Als ich jetzt zu dieser in Aether vertheilten Substanz unter starker Abkühlung trockenes Chlorcyan (mit Hilfe eines Wasserstoffstroms) leitete, erhielt ich nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Natriumchlorid und dem Abdunsten des Aethers eine beträchtliche Menge Tolylrhodanid neben verhältnissmässig wenig Tolyldisulfid.

Brom und Jodcyan wirkten, wie leicht vorauszusehen war, in ähnlicher Weise wie auf das Thiokresolblei.

Einwirkung von Kaliumkupferrhodanür auf salzsaures Diazotoluol.

Als Billeter zum ersten Male das Phenylrhodanid darstellte, erhielt er es auch durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf salzsaures Diazobenzol, jedoch in ausserordentlich schlechter Ausbeute [1]). Ich habe nun

[1]) l. c. Theoretischer Theil.

statt der Rhodanwasserstoffsäure ihr Kaliumsalz angewendet und auf diese Weise, wenn auch keine glänzenden, so doch befriedigende Resultate erhalten. Bei diesen Versuchen kam mir der Gedanke, ob sich nicht vielleicht die Sandmeyer'sche Reaktion zur Gewinnung aromatischer Rhodanide verwerthen liesse. Herr Sandmeyer gestattete mir in liebenswürdigster Weise die Bearbeitung dieser Frage und theilte mir gleichzeitig mit, dass er schon durch Einwirkung von Rhodankalium auf Diazobenzol Rhodanphenyl in befriedigender Menge erhalten habe.

Ich versuchte nun zuerst eine geeignete Kaliumkupferrhodanürlösung darzustellen, was schliesslich auch gelang. Es ergab sich, dass man, um 18 g Kupferrhodanür [1]) in Lösung zu bringen, auf 50 g Wasser 85 bis 90 g Rhodankalium anwenden muss.

Wird diese Lösung mit mehr Wasser versetzt, so scheidet sich sofort Kupferrhodanür aus, dunstet man sie hingegen im Vacuum ein, so bilden sich schöne glasglänzende Prismen, welche durch Wasser ebenso wie die Lösung zersetzt werden, beim Stehen an der Luft jedoch ohne Ausscheidung eines Niederschlags langsam zerfliessen.

Herr Dr. Fock, der die Güte hatte, die Krystalle zur Messung zu übernehmen, theilte mir mit, dass deren krystallographische Bestimmung sowohl wegen der Zerfliesslichkeit als auch der gerundeten Flächen unmöglich gewesen wäre.

---

[1]) Das Kupferrhodanür wurde durch Eintragen einer äquivalenten Menge Rhodankalium in eine mit schwefliger Säure gesättigte Kupfersulfatlösung, als weisses Pulver erhalten.

Die Krystalle haben eine Zusammensetzung, welche der Analyse zufolge annähernd der Formel:

$$12\,KSCN,\ Cu_2(SCN)_2$$

entspricht.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
K	32.06	—	—	33.28
Cu	8.89	—	—	8.99
S	—	31.56	—	31.86
C	—	—	—	11.94
N	—	—	13.87	13.94

In die oben erwähnte Lösung von Kaliumkupferrhodanür lässt man in der Kälte (im Gegensatz zu dem sonst von Sandmeyer eingeschlagenen Verfahren) Diazotoluollösung einfliessen, welche nach folgender Vorschrift[1]) bereitet wird:

10.7 g Toluidin werden in 80 g Wasser unter Zusatz von 20.6 g Salzsäure (spec. Gew. 1.17) aufgelöst. Zu dieser Lösung giebt man langsam unter Abkühlung und Umschütteln 7 g Natriumnitrit, in 20 g Wasser gelöst.

$$C_7H_7NH_2.HCl + HNO_2 = C_7H_7 - N = N - Cl + 2\,H_2O$$
$$C_7H_7 - N = N - Cl + KSCN = C_7H_7SCN + KaCl + N_2.$$

Es bildet sich auf diese Art Tolylrhodanid in guter Ausbeute. Ich habe nach dieser Methode **Ortho- und Para-Tolylrhodanid** dargestellt. Die *p*-Verbindung hatte genau dieselben Eigenschaften, wie die durch Einwirkung von Chlorcyan auf die *p*-Thiokresolmerkaptide erhaltene.

Mit Hülfe der Orthoverbindung habe ich die Ausbeuten untersucht, die man unter verschiedenen Bedingungen erhält, und schliesslich gefunden, dass dieselben

[1]) Sandmeyer, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XVII, 2653.

am besten sind, wenn man die Diazolösung bei Zimmertemperatur mit der Kaliumkupferrhodanürlösung mehrere Stunden stehen lässt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, von der durch die entstandenen Nebenprodukte erzeugten Emulsion abfiltriert und die ätherische Flüssigkeit im Scheidetrichter von der wässerigen getrennt. Man wäscht sie dann zur Entfernung vorhandenen Toluidins und gebildeten Kresols nacheinander mit verdünnter Säure, verdünntem Alkali und Wasser. Nach dem Trocknen durch geschmolzenes Chlorcalcium wird die Aetherlösung eingedunstet und hierbei schon ziemlich reines Rhodanid erhalten, welches man durch Destillation (am besten unter vermindertem Druck) rektifiziert. Auf diese Weise habe ich aus 10 g Orthotoluidin 6 g Tolylrhodanid erhalten.

Verfährt man jedoch in der Weise, dass man die Diazolösung in der Hitze in die Rhodanürlösung eintropfen lässt, und dann mit Wasserdampf abbläst, so erhält man nur 1.5—2 g Tolylrhodanid; im Rückstande befinden sich grosse Mengen einer braunen Schmiere, aus welcher ich keine fassbaren Produkte zu isolieren vermochte. Benutzt man andererseits statt des Kaliumkupferrhodanürs eine Rhodankaliumlösung, so sind beim Arbeiten in der Hitze die Ausbeuten ähnlich wie dort; dagegen konnten in der Kälte beim Ausschütteln mit Aether bis zu 3 g Tolylrhodanid aus 10 g Toluidin erhalten werden. Kupferrhodanür in Wasser aufgeschlämmt wirkte weder in der Kälte noch in der Wärme auf chlorwasserstoffsaures Diazotoluol Tolylrhodanid bildend ein.

Das **Orthotolylrhodanid** ist ein gelbrotes Oel von unangenehmem Geruch, welches bei 243—246° (765.5 mm Barometerstand) siedet. Kaliumsulfhydrat wirkte auf das-

selbe in der gleichen Weise ein, wie auf die Paraverbindung:

$$C_7H_7SCN + KSH = C_7H_7SH + KSCN.$$

Die Analyse des Oeles ergab nachfolgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	64.59	—	—	64.43
H	4.94	—	—	4.70
N	—	9.13	—	9.40
S	—	—	20.83	21.47

Es ist bemerkenswerth, dass sowohl das Ortho- als auch das Paratolylrhodanid eine eigenthümliche physiologische Wirkung äussern. So lange ich mit den Verbindungen arbeitete, empfand ich an der Hand heftiges, unerträgliches Zucken, das besonders in den dabei auch leicht gerötheten Beugefalten auftrat.

Einwirkung von Rhodankalium auf Pikrylchlorid.

Ohne von den Versuchen etwas zu wissen, die Clemm[1]) schon in gleicher Weise angestellt hatte, wollte ich durch Einwirkung von Rhodankalium auf Pikrylchlorid, diesen Körper von bekannter Reaktionsfähigkeit, Pikrylrhodanid darstellen.

Das Pikrylchlorid verschaffte ich mir durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (200 g) auf 100 g Pikrinsäure. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, hierauf in alkoholischer Lösung durch Thierkohle entfärbt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

[1]) l. c. Einleitung.

Als ich nun zum ersten Male die Einwirkung des Rhodankaliums auf Pikrylchlorid versuchte, verfuhr ich so, dass ich in die siedende alkoholische Lösung des Trinitrochlorbenzols das Kaliumsulfocyanat eintrug. Weil ich jedoch bemerkte, dass die Flüssigkeit eine tief rote Färbung annahm, während saure stechende Dämpfe entwichen, die ich damals für schweflige Säure hielt, glaubte ich, dass beim Arbeiten in der Hitze tiefer greifende Zersetzungen vor sich gingen und liess daher fortan die Körper in der Kälte aufeinander einwirken.

Eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von 10 g Pikrylchlorid in 300 ccm 95 procentigen Alkohols wurde mit einer Lösung von 4 g Rhodankalium in etwas verdünnterem Alkohol vermischt. Beim Stehen schied sich nach einiger Zeit, etwas rascher beim Umschütteln, in beträchtlicher Menge ein gelbes, krystallinisches Pulver aus, welches durch Absaugen von der nun schwach rotgefärbten Mutterlauge getrennt wurde, und dessen Gewicht das des angewandten Pikrylchlorids gewöhnlich um $1^1/_2 - 2$ g überstieg.

Anfangs trennte ich durch Kochen mit heissem Wasser das Chlorkalium von der gebildeten Substanz, später fand ich in dem Benzol ein bequemeres Mittel, um den Körper vom Kaliumchlorid zu scheiden.

Die Mutterlauge hinterliess beim Abdampfen auf dem Wasserbade geringe Mengen einer braunroten Schmiere; ich zog es daher vor, sie bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit Filtrierpapier bedeckten Schale eindunsten zu lassen. Es schieden sich nur geringe Mengen kurzer, gelber Nadeln aus, dieselben, wie die, welche man beim Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol erhält. Das die Schale bedeckende Filtrierpapier war vollständig ge-

rötet, ein Beweis, dass bei der Reaktion Rhodanwasserstoffsäure frei wird.

Die gelbe Substanz habe ich anfangs aus Alkohol umkrystallisiert. Dadurch erhielt ich sie in gedrungenen schräg abgestumpften Nadeln. Sie erwies sich als chlorfrei, beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffte sie unter Zurücklassung einer leichten porösen Kohle, die, ohne Asche zu hinterlassen, verbrannte. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung gab sie ihren Schwefel ab. Die aus Alkohol krystallisierten Nadeln schmolzen bei 137° unter Zersetzung, später fand ich, dass durch Krystallisation der Substanz aus Benzol, woraus sie in Nadeln krystallisiert, die an der Luft Krystallbenzol verlieren, der Schmelzpunkt bei 148° konstant wird; jedoch stets tritt wenig oberhalb des Schmelzpunktes Zersetzung ein.

Die scheinbar so glatte Entstehungsweise des Körpers hatte in mir gar keinen Zweifel verursacht, dass derselbe Pikrylrhodanid sei. Um so grösser war daher mein Erstaunen, als ich fand, dass die bei seiner Analyse gefundenen Zahlen absolut nicht mit den für das Pikrylrhodanid berechneten übereinstimmten; ja noch mehr, dass sie auch unter sich gar nicht gut zusammen stimmten und daher den Gedanken nahelegten, dass die schönen Krystalle überhaupt kein einheitliches Produkt darstellten.

Während für das Pikrylrhodanid folgende Procentzahlen berechnet waren:

C	31.11
H	0.74
N	20.74
S	11.85
O	35.36

ergab der Körper folgende:

C	34.61	34.92	33.90	34.26	33.81	—
H	2.14	2.35	2.20	2.31	1.99	—
N	18.86	18.89	18.62	18.86	18.46	18.48
S	7.115	6.223	7.36	7.88	—	—

Jedenfalls belehrten mich die kleinen Zahlen für Schwefel, dass die entwichene Rhodanwasserstoffsäure nicht geringen nebensächlich auftretenden Reaktionen ihre Bildung verdankt, sondern dass ihre Entstehung einen Vorgang der Hauptreaktion zur Grundlage hat.

Ich bemühte mich nun durch Einwirkungen verschiedenster Art auf die Substanz Aufklärung über die Reaktion zu erhalten. Ich versuchte sie mit Zinn und Salzsäure zu reducieren, hierbei wurde jedoch Schwefelwasserstoff gebildet und das entstandene Amin verharzte bei dem Versuch, es zu isolieren, unter Abgabe von Ammoniak.

Durch Alkalien wird der Körper mit roter Farbe gelöst, aber die durch Säure aus dieser Lösung gefällten gelben Flocken konnten nicht in krystallisierte Verbindungen übergeführt werden. Kochen mit Wasser und mit verdünnten Säuren greift den Körper nicht an. Wird er aber im Einschlussrohr mit konzentrierter Salzsäure auf 100° erhitzt, so tritt Zersetzung ein. Unter den Spaltungsprodukten vermochte ich Schwefelwasserstoff nachzuweisen, nicht aber Aethylchlorid, dessen Vorhandensein einen Schluss auf die Wirkung des Alkohols bei der Entstehung des Körpers hätte ziehen lassen.

Trocknes Ammoniakgas tritt sowohl mit der festen Substanz als auch mit der in Benzol gelösten in Reaktion, unter Bildung mehrerer Verbindungen, für die ich jedoch bis jetzt keine Trennungsmethode aufzufinden vermochte.

Anilin wirkt auf die Substanz unter bedeutender Wärmeentbindung ein. Unter den Zersetzungsprodukten vermochte ich nur Pikranilid durch seinen Schmelzpunkt 175° und eine Stickstoffbestimmung

	Gefunden	Berechnet
N	18.43	18.42

zu identificieren. Hierdurch ist ein allerdings sehr kleiner Schritt zur Aufklärung der Konstitution dieses Körpers gethan, man hat hierdurch gezeigt, dass noch eine unveränderte Pikrylgruppe in demselben enthalten ist.

Durch Einwirkung von Pikrylchlorid in methyl-alkoholischer Lösung auf Rhodankalium entstand ein Körper, der äusserlich dem aus äthyl-alkoholischer Lösung erhaltenen völlig gleicht, sich jedoch als bedeutend schwerer löslich in Chloroform erweist als jener und erst bei 167° unter Zersetzung schmilzt. In all' seinem sonstigen chemischen Verhalten stimmt er vollkommen mit dem eben beschriebenen überein und selbst die bei seiner Analyse gefundenen Zahlen unterscheiden sich nicht wesentlich von denen, die bei der Analyse der aus Aethylalkohol krystallisierten Substanz erhalten wurden.

C	34.33	33.45	34.00	33.68	—
H	1.74	1.78	1.73	1.64	—
N	18.47	18.98	18.61	18.66	18.67
S	6.153	—	—	—	—

Ich habe fernerhin den Versuch angestellt, ob sich nicht durch Einwirkung von trocknem Rhodankalium auf Pikrylchlorid Pikrylrhodanid darstellen lasse. Sulfocyankalium wurde mit Trinitrochlorbenzol verrieben und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt. Plötzlich trat jedoch Reaktion ein: gelbe Dämpfe entwickelten sich, die

Masse gerieth in's Glühen, eine schwarze Rauchwolke wirbelte in die Luft und in dem Schälchen blieb eine blasige leichte Kohle zurück.

Versuche, welche ich durch Einwirkenlassen von Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung auf cyansaures und Cyankalium anstellte, und welche ebenfalls physikalisch wohlcharacterisierte, jedoch chemisch bis jetzt noch nicht definierte Körper ergaben, will ich hier nur nebenbei erwähnen.

Einwirkung von Chlorcyan auf thiopikrinsaures Kali.

Nachdem dieser Versuch misslungen war, machte ich mich daran, die Einwirkung von Chlorcyan auf thiopikrinsaures Kali zu prüfen und vielleicht auf diese Weise Pikrylrhodanid zu erhalten.

Das thiopikrinsaure Kali gewann ich nach einer Vorschrift, die Willgerodt in den Berichten der Freiburger naturforschenden Gesellschaft 1884 giebt.

Man versetze 10 ccm einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung, die ungefähr 1 g K_2S enthält, zunächst zum Zwecke der Verdünnung mit 20 — 25 ccm 90procentigem Alkohol und darauf unter Umschütteln, nicht auf einmal, sondern in 6 — 8 Zügen mit 4.5 g Pikrylchlorid, das ebenfalls in 90procentigem Alkohol gelöst worden ist. Die Pikrylchloridlösung darf beim Eingiessen nicht mehr kochend heiss sein, und das Gefäss, worin die Umsetzung vollzogen wird, muss während der Operation mit Wasser gekühlt werden.

Lässt man alsdann das Reaktionsgemisch ruhig stehen, so scheidet sich schon binnen kurzer Zeit das thiopikrinsaure Kalium in Form gedrungener Nadeln

aus, die je nach ihrer Grösse eine oft dunklere oder hellere rothbraune Farbe haben. Giesst man von den schönen Krystallen, die sich rasch zu Boden setzen, und in der Flüssigkeit fast das Aussehen krystallisierter Chromsäure haben, die Mutterlauge ab, so lassen sie sich, auf Filtrierpapier geworfen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, sehr gut aufbewahren.«

Nach dieser Methode dargestelltes thiopikrinsaures Kali suspendierte ich in Benzol und leitete auf dieselbe Weise, wie ich es schon früher beschrieben habe, trocknes Chlorcyan bis zur Sättigung ein. Nachher wurde zur Trennnung der entstehenden Körper von den zurückbleibenden Salzen am Rückflusskühler erhitzt und filtriert. Im Filtrat krystallisierten nach zwölfstündigem Stehen zwei Körper aus, grosse gelbe Würfel und dunkelrothe federfahnenartig gebildete Krystalle. Obwohl die beiden sowohl in Chloroform (worin die rothen) als auch in Benzol (worin die gelben leichter löslich waren) verschiedene Löslichkeit besassen, konnte doch dies Verhalten nicht zur Trennung der beiden Verbindungen angewendet werden. Ich trennte sie so gut es ging mechanisch und krystallisierte sie dann mehrmals aus Benzol um, wodurch ich sie im Zustande völliger Reinheit erhielt. Die Ausbeuten an Substanzen waren sehr schlecht, ausserdem hatte sich in vorwiegender Weise der gelbe Körper gebildet, während der rothe nur in sehr geringer Menge entstanden war.

Die Wirkung des Chlorcyans scheint hier keine sehr einfache zu sein. In den letzten Eindampfrückständen des Benzols befindet sich eine rothe schmierige Masse,

in welche zahlreiche schöne Krystalle von oktaëdrischer Gestalt eingebettet waren. Dieselben erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Schwefel.

Der gelbe Körper, dessen Analysenzahlen bei sehr abgerundeter Rechnung

C	34.60	—	—
H	1.65	—	—
N	18.73	18.45	18.51
S	7.67	7.62	7.72

die Formel $C_{12} N_6 H_7 O_{10} S$ ergeben, krystallisiert mit 20.8 pCt. Krystallbenzol, welches er beim Erwärmen auf 100° entlässt, dabei wohl seine Durchsichtigkeit, nicht aber seine Form einbüssend. Hierbei geht seine dunkelgelbe Farbe in eine ganz helle über. Sein Schmelzpunkt liegt bei 230°.

Herr Dr. Fock hatte die Liebenswürdigkeit die krystallographische Untersuchung des Körpers zu übernehmen und theilt mir darüber folgendes mit:

Krystallsystem: assymetrisch

$$a : b : c = 0.5217 : 1 : 0.6380$$

$A = 90^0\ 3'$	$\alpha = 90^0\ 24'$
$B = 93^0\ 42'$	$\beta = 93^0\ 43'$
$C = 84^0\ 40'$	$\gamma = 84^0\ 39'$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$,

$b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0\,P$, $m = \{110\} \infty P'$

$n = \{1\bar{1}0\} \infty {}'P$, $q + \{011\} {}'P' \infty$

und $r = \{\bar{4}03\}\ {}^4/_3 {}'P' \infty$

Die gelbbraun gefärbten Krystalle sind bis zu 2 mm gross und verwittern leicht an der Luft. Meist treten an den Individuen nur 3 Flächenpaare, die Pinakoïde, auf, so dass sie einem Würfel bezw. Rhomboëder gleichen. Die angegebenen prismatischen und domatischen Formen erscheinen nur vereinzelt und in ganz untergeordneter Ausbildung. Die Flächen geben gute Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$a:b = (100):(0\bar{1}0)$	$= 84^0\,40'$ . . .	—
$a:c = (100):(001)$	$= 86^0\,18'$ . . .	—
$b:c = (010):(001)$	$= 89^0\,57'$ . . .	—
$a:m = (100):(110)$	$= 28^0\,35'$ . . .	—
$b:q = (010):(011)$	$= 57^0\,26'$ . . .	—
$c:m = (001):(110)$	$= 86^0\,43'$ . . .	$86^0\,35'$
$q:m = (011):(110)$	$= 74^0\,56'$ . . .	$74^0\,46'$

	Beobachtet	Berechnet
$q:a = (011):(100)$	$= 89^0\,50'$ . . .	$89^0\,45'$
$r:a = (\bar{4}03):(\bar{1}00)$	$= 32^0\,20'$ . . .	$32^0\,23'$
$r:b = (\bar{4}03):(010)$	$=$ — . . .	$85^0\,17'$
$r:m = (\bar{4}03):(\bar{1}\bar{1}0)$	$= 65^0\,18'$ . . .	$65^0\,14'$
$b:n = (010):(\bar{1}10)$	$- 41^0\,5'$ . . .	$41^0\,9'$
$c:n = (001):(1\bar{1}0)$	$=$ — . . .	$85^0\,20'$
$q:n = (011):(\bar{1}\bar{1}0)$	$= 68^0\,22'$ . . .	$68^0\,19'$
$q:r = (011):(\bar{4}03)$	$=$ — . . .	$63^0\,20'$
$n:r = (\bar{1}10):(\bar{4}03)$	$=$ — . . .	$52^0\,3'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoïd b. Durch das Brachypinakoïd b gesehen, tritt eine Axe scheinbar 40^0 gegen die zugehörige Normale geneigt aus.

Die dunkelroten Krystalle, welche im Trockenschrank unter Uebergang ihrer Farbe in ein helleres Roth 24.83 pCt. Benzol verloren, schmolzen bei 250 bis 255° und oberhalb dieser Temperatur trat plötzlich Zersetzung ein.

Eine Schwefelbestimmung ergab einen Gehalt von

11.47 pCt. S.

Am Schlusse dieser Arbeit will ich noch eines Versuches Erwähnung thun, von dem ich ursprünglich gar nichts erhofft hatte, und der, wie es scheint, endlich zur Gewinnung des Pikrylrhodanids geführt hat. Eine Lösung von Pikrylchlorid in mit Wasser gesättigtem Benzol wurde in einem Probirgläschen mit fein zerriebenem Rhodankalium versetzt, das Glas zugestöpselt und viele Wochen lang unter zeitweiligem Umschütteln aufbewahrt.

Als ich dann den in Benzol löslichen Teil des Reaktionsproduktes eindunstete, schieden sich neben geringen Mengen eines braunen Harzes gelbe glänzende Nadeln ab, deren Oberfläche an der Luft sofort unter Verlust von Benzol matt wurde. Ich habe leider zu geringe Mengen des Körpers erhalten, als dass ich eine vollständige Analyse hätte machen können, ich begnügte mich deshalb mit einer Schwefelbestimmung, welche

12.63 pCt. S

ergab.

Dass der Körper wohl die Muttersubstanz des aus alkoholischer Lösung gebildeten ist, schloss ich aus folgender Thatsache.

Eine geringe Menge der Krystalle wollte ich durch Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol reinigen. Ich

liess daher die Lösung in einem mit Papier bedeckten Schälchen stehen. Am nächsten Tage fand ich das Papier vollkommen geröthet und die in dem Schälchen zurückgebliebene Masse stark nach Rhodanwasserstoffsäure riechend.

Da mein Material zu Ende war, und ich auch aus anderen Gründen die Arbeit hier abschliessen muss, ist es mir nicht möglich gewesen, all' diese interessanten Reaktionen soweit zu erforschen, dass sie als aufgeklärt zu betrachten wären. Ich hoffe, dass es mir später vergönnt sein wird, wieder auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und dann gedenke ich auch die analytischen Methoden, die mir bei der Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmung für derartig konstituierte Körper nicht sehr zuverlässig zu sein scheinen, einer genauen Prüfung zu unterziehen.

Es ist mir Bedürfniss, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. A. W. v. Hofmann, in dessen Laboratorium vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, für viele Anregungen, die er mir gegeben, und die lebhafte Theilnahme, die er mir beim Arbeiten stets entgegen gebracht hat, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen; auch Herrn Prof. Gabriel bin ich für vielfache Rathschläge besten Dank schuldig.

Vita.

Natus sum Gustavus Thurnauer in urbe Americana San Francisco, die XXX mensis Januarii a. h. s. LXVII patre Guilelmo, matre Minna e gente Bruell. Nulli addictus sum fidei.

Examine maturitatis in schola Norimbergensi quae dicitur Industrieschule superato per VIII semestria in universitate Berolinensi studia philosophica, physica, chemica persecutus sum.

Scholas chemicas frequentavi professorum Rammelsberg, Liebermann, de Hofmann, exercitationibus physicis interfui in laboratorio professoris Kundt, disciplinae quae dicitur Spectralanalyse me dedi in laboratorio professoris Vogel.

Docuerunt me viri doctissimi Du Bois-Reymond, Dilthey, Friedheim, Gabriel, de Helmholtz, de Hofmann, Kundt, de Knorre, Liebermann, Paalzow, Rammelsberg, E. Schmidt, Vogel, Zeller.

Quibus omnibus optime de me meritis imprimis A. G. de Hofmann, viro illustrissimo, gratias ago quam maximas.

Thesen.

I. Der Gerichtschemiker muss mit der Anwendung spektralanalytischer Reaktionen vertraut sein.

II. In der Cyanursäure und dem Melamin sind beziehungsweise die Hydroxyl- und die Amidgruppe anzunehmen.

III. Für das Arbeiten im Laboratorium wäre es sehr nützlich, wenn die Lösungen der gebräuchlichen Reagentien im Liter decimale Bruchteile oder Multipla ihrer Moleculargewichte (in Grammen) enthielten.